



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 26 MAI 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE



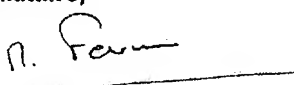
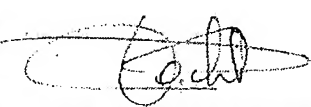
26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU 26 JUIN 2002 N° D'ENREGISTREMENT 75 INPI PARIS NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0207939 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 26 JUIN 2002		Réservé à l'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'OREAL Murielle FEVRIER - DPI 6, rue Bertrand Sincholle 92585 CLICHY cedex France	
Vos références pour ce dossier (facultatif) OA02184/MF					
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie					
2 NATURE DE LA DEMANDE			Cochez l'une des 4 cases suivantes		
Demande de brevet			<input checked="" type="checkbox"/>		
Demande de certificat d'utilité			<input type="checkbox"/>		
Demande divisionnaire			<input type="checkbox"/>		
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale			N°		Date
			N°		Date
Transformation d'une demande de brevet européen			<input type="checkbox"/>		Date
Demande de brevet initiale			N°		Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Dérivés de para-phénylènediamine à groupement pyrrolidinyle substitué par un radical silyle et utilisation de ces dérivés pour la coloration de fibres kératiniques					
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE			Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»		
5 DEMANDEUR			<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»		
Nom ou dénomination sociale			L'ORÉAL		
Prénoms					
Forme juridique			SA		
N° SIREN					
Code APE-NAF					
Adresse	Rue	14, rue Royale			
	Code postal et ville	75008 PARIS			
Pays			France		
Nationalité			Française		
N° de téléphone (facultatif)			01.47.56.84.50		
N° de télécopie (facultatif)			01.47.56.73.88		
Adresse électronique (facultatif)					

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU 26 JUIN 2002 N° D'ENREGISTREMENT 75 INPI PARIS NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0207939		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		OA02184/MF		
6 MANDATAIRE				
Nom		FEVRIER		
Prénom		Murielle		
Cabinet ou Société		L'ORÉAL		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel				
Adresse	Rue	6 rue Bertrand Sincholle		
	Code postal et ville	92585	CLICHY Cedex	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.47.56.84.50		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.47.56.73.88		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>				
7 INVENTEUR (S)				
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (<i>joindre un avis de non-imposition</i>) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (<i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i>):		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes				
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Murielle FEVRIER 26 Juin 2002			VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  	

**DERIVES DE PARA-PHÉNYLÈNEDIAMINE A GROUPEMENT
PYRROLIDINYLE SUBSTITUE PAR UN RADICAL SILYLE ET UTILISATION DE
CES DERIVES POUR LA COLORATION DE FIBRES KERATINIQUES.**

L'invention a pour objet de nouveaux dérivés de para-phénylènediamine à
5 groupement pyrrolidinyle substitué par un radical silyle, les compositions tinctoriales les
contenant ainsi que le procédé de teinture de fibres kératiniques à partir de ces
compositions.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux
humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant
10 d'oxydation, en particulier des ortho ou para-phénylènediamines, des ortho ou para-
aminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de
diaminopyrazole, des dérivés de pyrazolo[1,5-a]pyrimidine, des dérivés de pyrimidines,
des dérivés de pyridine, des dérivés de 5,6-dihydroxyindole, des dérivés de 5,6-
dihydroxyindoline appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de
15 colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou
faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance
par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces
bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces
20 derniers étant choisis notamment parmi les méta-phénylènediamines, les méta-
aminophénols, les méta-hydroxyphénols et certains composés hétérocycliques tels que
par exemple des dérivés de pyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazoles, des dérivés de
pyrazolo[3,2-c]-1,2,4-triazoles, des dérivés de pyrazolo[1,5-a]pyrimidines, des dérivés
de pyridine, des dérivés de pyrazol-5-one, des dérivés d'indoline et des dérivés
25 d'indole.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et
des coupleurs permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation,
doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans
30 inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans
l'intensité souhaitée, présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière,
intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possibles, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possibles tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine. Ils
5 doivent également présenter une bonne stabilité chimique dans les formulations. Ils doivent présenter un bon profil toxicologique.

Dans le domaine de la coloration capillaire, la para-phénylènediamine, la para-toluènediamine sont des bases d'oxydation largement utilisées. Elles permettent d'obtenir avec des coupleurs d'oxydation des nuances variées.

10 Cependant, il existe un besoin de découvrir de nouvelles base d'oxydation présentant un meilleur profil toxicologique que la para-phénylènediamine et la para-toluènediamine, tout en permettant de conférer aux cheveux d'excellentes propriétés d'intensité de couleur, de variété de nuances, d'uniformité de la couleur et de ténacité aux agents extérieurs:

15 Il est déjà connu d'utiliser des dérivés de para-phénylènediamine substitués par un groupement pyrrolidinique comme base d'oxydation pour la coloration de fibres kératiniques. Par exemple, le brevet US 5,851,237 décrit l'utilisation de dérivés 1-(4-aminophényl)pyrrolidine éventuellement substitués sur le noyau benzénique afin de remplacer la para-phénylènediamine.

20 Le brevet US 5,993,491 propose l'utilisation de dérivés de N-(4-aminophényl)-2-hydroxyméthylpyrrolidine éventuellement substitués sur le noyau benzénique et sur l'hétérocycle pyrrolidinique en position 4 par un radical hydroxy afin de remplacer la para-phénylènediamine.

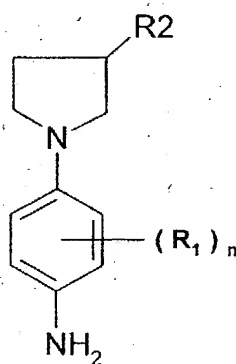
25 La demande de brevet JP 11-158048 propose des compositions contenant au moins un composé choisi parmi des dérivés de 4-aminoaniline éventuellement substitués sur le noyau benzénique et dont un des atomes d'azote est compris dans un cycle de 5 à 7 chaînons carbonés.

30 Il est clairement établi que ces composés ne permettent pas de conférer aux cheveux une coloration de qualité équivalente à celle obtenue avec la para-phénylènediamine ou avec la para-toluènediamine du fait d'un manque d'intensité et d'uniformité de la couleur.

Il existe donc un réel besoin de découvrir de nouvelles bases d'oxydation présentant à la fois un bon profil toxicologique et des propriétés telles que les compositions les contenant permettent de conférer aux cheveux d'excellentes propriétés d'intensité de couleur, de variété de nuances, d'uniformité de la couleur et de ténacité vis à vis des différentes agressions extérieures que peuvent subir les cheveux.

Le but de la présente invention est de développer de nouvelles compositions tinctoriales ne présentant pas les inconvénients des bases d'oxydation de la technique antérieure en fournissant de nouvelles compositions tinctoriales pour la teinture de fibres kératiniques qui ne dégradent pas les fibres kératiniques, tout en étant capables d'engendrer des colorations intenses dans des nuances variées, peu sélectives particulièrement résistantes et présentant un bon profil toxicologique.

Ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet des dérivés de para-phénylènediamine substitués par un groupement pyrrolidinyle de formule (I) et leurs sels d'addition



(I)

dans laquelle

- n est compris entre 0 et 4, étant entendu que lorsque n est supérieur ou égal à 2 alors les radicaux R_1 peuvent être identiques ou différents,
- R_1 représente un atome d'halogène ; une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_6 , aliphatique ou alicyclique, saturée ou insaturée, un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de silicium, de soufre, par un groupement SO_2 ; le radical R_1 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso, cette

chaîne pouvant être substituée par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs radicaux hydroxyle, amino, mono- ou di-alkyl(C₁-C₄)amino;

• R₂ représente

- un radical -SiR₃R₄R₅ ,
- 5 -un radical alkyle en C₁-C₈ pouvant être insaturé, linéaire ou ramifié, substitué par un radical -SiR₃R₄R₅ ; un ou plusieurs atomes de carbone du radical alkyle pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote et le radical alkyle pouvant être substitué par un groupement hydroxyle, amino, alkyl(C₁-C₆)amino ou dialkyl(C₁-C₆)amino,
- 10 • R₃, R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent un radical trialkyl(C₁-C₄)silyle ; un radical triphénylsilyle ; un radical phényle ; un radical alkyle en C₁-C₆ pouvant être substitué par un groupement trialkyl(C₁-C₆)silyle, hydroxyle, amino, alkyl(C₁-C₆)amino ou dialkyl(C₁-C₆)amino.

L'invention a aussi pour objet une composition tinctoriale contenant dans un milieu approprié pour la teinture de fibres kératiniques au moins un dérivé de para-phénylènediamine de formule (I) à titre de base d'oxydation.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de ces dérivés de formule (I) pour la teinture de fibres kératiniques ainsi que le procédé de teinture de fibres kératiniques, en particuliers les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition de la présente invention.

La composition de la présente invention permet en particulier d'obtenir une coloration de fibres kératiniques chromatique, puissante, peu sélective et tenace.

Dans le cadre de l'invention, une chaîne hydrocarbonée aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée pouvant contenir des insaturations du type alcène ou alcyne. Une chaîne hydrocarbonée alicyclique est une chaîne ramifiée contenant une structure cyclique, pouvant contenir des insaturations du type alcène ou alcyne, mais ne contenant pas de structure cyclique aromatique.

Lorsque la chaîne est remplacée par un atome Y d'oxygène, de soufre, d'azote, de silicium ou SO₂, on obtient par exemple un motif -CH₂-Y-CH₂-.

A titre d'exemple, R₁ peut être un atome de chlore, un radical méthyle, éthyle, isopropyle, vinyle, allyle, méthoxyméthyle, hydroxyéthyle, 1-carboxyméthyle, 1-aminométhyle, 2-carboxyéthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 1,2-

dihydroxyéthyle, 1-hydroxy-2-aminoéthyle, 1-amino-2-hydroxyéthyle, 1,2-diaminoéthyle, méthoxy, éthoxy, allyloxy, 2-hydroxyéthoxy.

Dans la formule (I), n est de préférence égal à 0 ou 1.

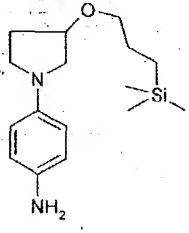
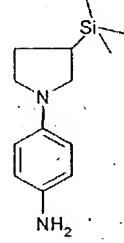
Selon un mode de réalisation particulier, R_1 est choisi parmi les atomes d'halogène par exemple le brome ou le chlore ; un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical aminoalkyle en C_1-C_4 , un radical alcoxy en C_1-C_4 , un radical hydroxyalcoxy en C_1-C_4 . A titre d'exemple, R_1 est choisi parmi un radical méthyle, isopropyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, isopropoxy, 2-hydroxyéthoxy.

Le radical R_2 est en particulier choisi parmi un radical trialkylsilanyle, trialkylsilanylalkyle, trialkylsilanylalcoxy, trialkylsilanylalkylamine, bis-(trialkylsilanylalkyl)amine, triarylsilanyle, triarylsilanylalkyle, triarylsilanylalcoxy, triarylsilanylalkylamine, bis-(triarylsilanylalkyl)amine. De préférence, R_2 est choisi parmi un radical trialkylsilanyle, trialkylsilanylalkyle, trialkylsilanylalcoxy, trialkylsilanylalkylamine, bis-(trialkylsilanylalkyl)amine.

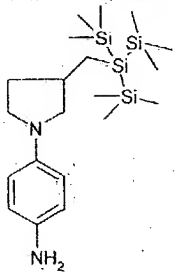
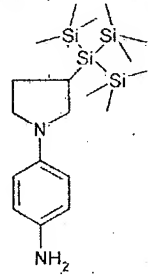
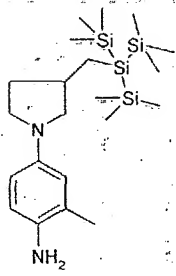
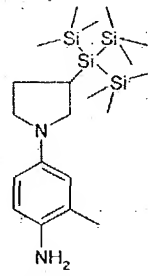
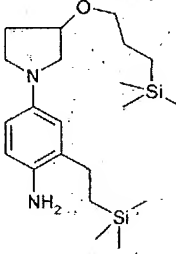
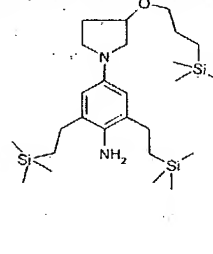
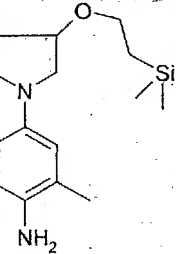
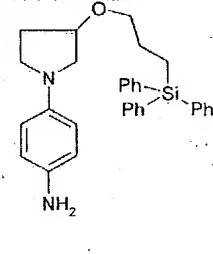
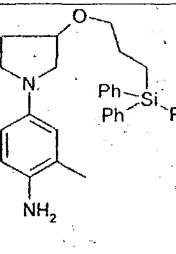
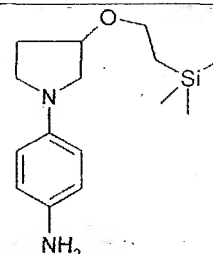
Les radicaux R_3 , R_4 et R_5 sont de préférence des radicaux alkyle, en particulier choisis parmi un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tertiairebutyle, pentyle, hexyle, cyclohexyle, ou des radicaux phényle ou toluyle.

Les composés de formule (I) peuvent être sous forme de sels d'acide avec des acides minéraux forts tels que par exemple HCl, HBr, H_2SO_4 , ou avec des acides organiques tels que, par exemple, l'acide acétique, lactique, tartrique, citrique ou succinique.

A titre d'exemples de dérivés de formule (I), on peut citer :

	<p>4-[3-(3-Triméthylsilanylpropoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine</p>		<p>4-(3-Triméthylsilanyl-1-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine</p>
---	--	--	---

	2-Méthyl-4-[3-(3-triméthylsilanyl-propoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine		2-Méthyl-4-(3-triméthylsilanyl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine
	4-(3-Triméthylsilanylmethoxy-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine		[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-triméthylsilanylméthyl-amine
	2-Méthyl-4-(3-triméthylsilanylmethoxy-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine		[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-triméthylsilanylméthyl-amine
	4-(3-Triméthylsilanylméthyl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine		[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-bis-triméthylsilanylméthyl-amine
	2-Méthyl-4-(3-triméthylsilanylméthyl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine		[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-bis-triméthylsilanylméthyl-amine

	4-(3- Tri(triméthylsilyl)silylméthyl- pyrrolidin-1-yl)-phénylamine		4-(3- Tri(triméthylsilyl)silyl- pyrrolidin-1-yl)-phénylamine
	2-Méthyl-4-(3- tri(triméthylsilyl)silylméthyl- pyrrolidin-1-yl)-phénylamine		2-Méthyl-4-(3- tri(triméthylsilyl)silyl- pyrrolidin-1-yl)-phénylamine
	2-(2-Triméthylsilyl-éthyl)- 4-[3-(3-triméthylsilyl- propoxy)-pyrrolidin-1-yl] phénylamine		2,6-Bis-(2-triméthylsilyl- éthyl)-4-[3-(3-triméthylsilyl- propoxy)-pyrrolidin-1-yl] phényl amine
	2-Méthyl-4-[3-(3- triméthylsilyl-éthoxy)- pyrrolidin-1-yl]-phénylamine		4-[3-(3-Triphénylsilyl- propoxy)-pyrrolidin-1-yl]- phénylamine
	2-méthyl-4-[3-(3- Triphénylsilyl-propoxy)- pyrrolidin-1-yl]-phénylamine		4-[3-(3-Triméthylsilyl- éthoxy)-pyrrolidin-1-yl]- phénylamine

Parmi ces composés, les composés suivants sont particulièrement préférés

- 4-[3-(3-Triméthylsilyl-propoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine
- 4-(3-Triméthylsilyl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine

- 4-(3-Triméthylsilanylmethoxy-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine
- [1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-triméthylsilanylméthyl-amine
- 4-(3-Triméthylsilanylméthyl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine
- [1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-bis-triméthylsilanylméthyl-amine
- 5 - 2-(2-Triméthylsilanyl-éthyl)-4-[3-(3-triméthylsilanyl-propoxy)-pyrrolidin-1-yl]
phénylamine
- 4-[3-(3-Triméthylsilanyl-éthyl-oxo)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine
- 4-[3-(3-Triphénylsilanyl-propoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine.

La composition tinctoriale de la présente invention comprend, dans un
10 milieu approprié pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier les cheveux
humains, à titre de base d'oxydation au moins un dérivé de formule (I) tel que défini
précédemment.

La ou les bases d'oxydation de l'invention sont en général présentent
chacune en quantité comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la
15 composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

La composition tinctoriale de l'invention peut contenir un ou plusieurs
coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques. Parmi
ces coupleurs, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-
aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs
20 hétérocycliques et leur sels d'addition.

A titre d'exemple, on peut citer le 2-méthyl 5-aminophénol, le 5-N-(β -
hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 6-chloro-2-méthyl-5-aminophénol, le 3-amino
phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-
dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthyl-oxo) benzène, le 2-amino 4-(β -
25 hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-
diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le
sésamol, le 1- β -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' α -naphtol, le 2
méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl
indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6- hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-
30 2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-(β -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le
2,6-bis-(β -hydroxyéthylamino)toluène et leurs sels d'addition avec un acide.

Dans la composition de la présente invention, le ou les coupleurs sont chacun généralement présents en quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

La composition de la présente invention peut en outre comprendre une ou
 5 plusieurs bases d'oxydation additionnelles classiquement utilisées en teinture d'oxydation. A titre d'exemple, ces bases d'oxydation additionnelles sont choisies parmi les para-phénylènediamines autres que celles décrites précédemment, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les bis-para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

10 Parmi les para-phénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la para-phénylènediamine, la para-toluènediamine, la 2-chloro para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl para-phénylènediamine, la 2,5-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diéthyl para-phénylènediamine, la N,N-dipropyl para-
 15 phénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl para-phénylènediamine, la 2-fluoro para-phénylènediamine, la 2-isopropyl para-phénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) para-phénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl para-phénylènediamine, la
 20 N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) para-phénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) para-phénylènediamine, la N-phényl para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy para-phénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy para-phénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) para-phénylène-
 25 diamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl para-phénylènediamine, le 2- β -hydroxyéthylamino 5-amino toluène, la 3-hydroxy 1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-phénylènediamines citées ci-dessus, la para-phénylènediamine, la para-toluènediamine, la 2-isopropyl para-phénylènediamine, la 2-
 30 β -hydroxyéthyl para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) para-

phénylènediamine, la 2-chloro para-phénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy para-phénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférées.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, le
 5 N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl)
 10 éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol,
 15 le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido
 20 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino
 25 pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

D'autres bases d'oxydation pyridiniques utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines ou leurs sels d'addition
 30 décrits par exemple dans la demande de brevet FR 2801308. A titre d'exemple, on peut citer la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; l'acide 3-

amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ; la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ; la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ; la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ; la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ; 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ; ainsi que leurs d'addition avec un acide ou avec une base.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2750048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 3843892, DE 4133957 et demandes de brevet WO 94/08969,

WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

La ou les bases d'oxydation présentes dans la composition de l'invention sont en général présentent chacune en quantité comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates et les sels d'addition avec une base telles que la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs azoïques, les colorants directs méthiniques. Ces colorants directs peuvent être de nature non ionique, anionique ou cationique.

Le milieu approprié pour la teinture appelé aussi support de teinture est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcools

inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

5 Les solvants sont, de préférence, présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer
10 divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères
15 anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

20 Les adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

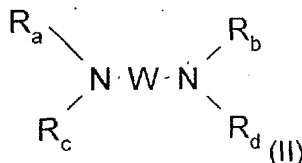
Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne
25 soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons
30 classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique,

l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R_a, R_b, R_c et R_d, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Le procédé de la présente invention est un procédé dans lequel on applique sur les fibres la composition selon la présente invention telle que définie précédemment, en présence d'un agent oxydant pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée. La couleur peut être révélée à pH acide, neutre ou alcalin et l'agent oxydant peut être ajouté à la composition de l'invention juste au moment de l'emploi ou il peut être mis en œuvre à partir d'une composition oxydante le contenant, appliquée simultanément ou séquentiellement à la composition de l'invention.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon la présente invention est mélangée, de préférence au moment de l'emploi, à une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, cet agent oxydant étant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques. Après un temps de pose de 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, les fibres kératiniques sont rincées, lavées au shampooing, rincées à nouveau puis séchées.

Les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques sont par exemple le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides et les enzymes oxydases parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition prête à l'emploi qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a aussi pour objet un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture dans lequel un premier compartiment renferme la composition tinctoriale de la présente invention définie ci-dessus et un deuxième compartiment renferme un agent oxydant. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

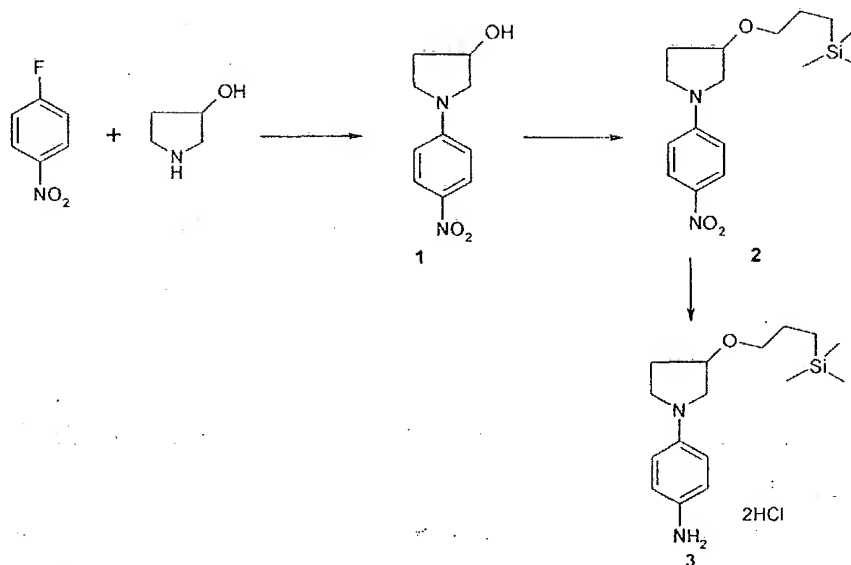
A partir de ce dispositif, il est possible de teindre les fibres kératiniques à partir d'un procédé qui comprend le mélange d'une composition tinctoriale comprenant au moins une base d'oxydation de formule (I) avec un agent oxydant, et l'application du mélange obtenu sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES

Exemple 1 : synthèse du 4-[3-(3-triméthylsilanyl-propoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine; dihydrochlorure (3)

5



Synthèse du 1-(4-nitrophényl)-pyrrolidin-3-ol (1) :

Dans un tricol, on introduit 2 g de 1-fluoro-4-nitrobenzène (0.0155 mol), 1,3 g d'hydrogénocarbonate de sodium (0.0155 mol) et 15 ml d'un mélange dioxanne/eau (8/2). A ce mélange, on ajoute rapidement 1,35 g de 3-pyrrolidinol (0.0155 mol) racémique. Le mélange hétérogène est chauffé au reflux (87°C) pendant 10 heures. On verse ensuite le mélange réactionnel dans de l'eau glacée ; on obtient un précipité jaune que l'on filtre et rince à l'eau. Après séchage sous vide en présence de P₂O₅, 2,95 g d'un solide jaune sont obtenus (rendement 97%).

15

RMN ¹H (DMSO d₆, 200 MHz, ppm) :

8,04 (d, J = 9 Hz, 2H) ; 6,58 (d, J = 9 Hz, 2H) ; 5,06 (d, J = 3,6 Hz, 1H) ; 4,41 (m, 1H) ; 3,45 (m, 3H) ; 3,20 (m, 1H) ; 2,04 (m, 2H).

20

Synthèse de N-(4-nitrophényl)-3-(3-triméthylsilanyl-propoxy)-pyrrolidine (2)

0,504g (0,02 mmole) d'hydruide de sodium (60% dans l'huile) est agité dans 9 ml de diméthylformamide. 2,08g (0,01 mole) de N-(4-nitrophényl)-3-hydroxy-pyrrolidine (1) sont ajoutés au milieu réactionnel à température ambiante. Après 30 minutes

d'agitation, 1,3g (0,0085 mole) de chloropropyltriméthylsilane sont ajoutés à température ambiante puis le milieu réactionnel est chauffé à 80°C pendant 5h30. Le mélange réactionnel est versé dans l'eau et le produit attendu est extrait au dichlorométhane. Les phases organiques sont évaporées sous pression réduite. Le
 5 résidu huileux ainsi obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice. On obtient 0,6g de N-(4-nitrophényl)-3-(3-triméthylsilanyl-propoxy)-pyrrolidine (**2**) sous forme d'une poudre jaune. Rendement=18%.

Point de fusion = 68°C

10 **RMN ¹H** (400MHz, DMSO) ppm 8.05 (d, 2H), 6.63 (d, 2H), 4.21 (m, 1H), 3.46 (m, 6H), 2.09 (m, 2H), 1.47 (s, 2H), 0.45 (m, 2H), 0.04 (se, 9H)

ESI+ : m/z=323(MH+), 345(MH+22)

15 Synthèse de 4-[3-(3-triméthylsilanyl-propoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine ; dichlorhydrate (**3**)

6g de zinc en poudre et 0,6g de chlorure d'ammonium sont chauffés au reflux dans 15 ml d'éthanol. 0,43g (0,00134 mole) du dérivé précédent **2** est ajouté lentement au mélange réactionnel. Le reflux est maintenu pendant 1h. On laisse revenir à température ambiante. Après filtration du zinc, 0,3 g de 4-[3-(3-triméthylsilanyl-propoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine ; dichlorhydrate (**3**) est isolé sous forme de
 20 chlorhydrate. Rendement=61%

RMN ¹H (400MHz, DMSO) ppm 9.95 (se, 2H), 7.18 (d, 2H), 6.58 (d, 2H), 4.17 (m, 1H), 3.31 (m, 6H), 2.06 (m, 2H), 1.47 (m, 2H), 0.46 (m, 2H), 0.03 (s, 9H)

25 **ESI+** : m/z= 292(M+)

EXEMPLES DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

Exemples				
4-[3-(3-Triméthylsilanyl-propoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine (base)	10 ⁻³ mole	10 ⁻³ mole	10 ⁻³ mole	10 ⁻³ mole

2-(2,4-Diamino-phénoxy)- éthanol, dichlorhydrate (coupleur)	10 ⁻³ mole		-	-
3-Amino-2-chloro-6-méthyl- phénol, chlorhydrate (coupleur)	-	10 ⁻³ mole	-	-
3,6-Diméthyl-1H-pyrazolo[5,1-c] [1,2,4]triazole (coupleur)	-	-	10 ⁻³ mole	
2-Amino-pyridin-3-ol (coupleur)	-	-	-	10 ⁻³ mole
Support de teinture (1)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g

(*) Support de teinture (1) pH 9,5

Alcool éthylique à 96°	20 g
Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,2275g M.A
Sel pentasodique de l'acide diethylene triamino pentacétique	0,48g M.A
Alkyl en C ₈ -C ₁₅ polyglucoside vendu en solution à 60% sous la dénomination ORAMIXCG110 par la société SEPPIC	3,6g M.A
Alcool benzylique	2,0g
Polyéthylène glycol à 8 moles d'OE	3,0g
NH ₄ Cl	4,28g
Ammoniaque à 20% de NH ₃	6,8 g

- 5 Au moment de l'emploi, chaque composition est mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids). On obtient un pH final de 7.

Chaque mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs. Après 30 min de pose, les mèches sont rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

- 5 Les résultats de teinture suivants ont été obtenus.

Exemples	1	2	3	4
Nuance observée	Bleu foncé	Violet bleu foncé	Violet rouge	Violet gris

EXEMPLES DE TEINTURE EN MILIEU ACIDE

- 10 On a préparé les compositions tinctoriales suivantes :

Exemples					
4-[3-(3-Triméthylsilanyl-propoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine (base)	10^{-3} mole	10^{-3} mole	10^{-3} mole	10^{-3} mole	10^{-3} mole
2-(2,4-Diamino-phénoxy)-éthanol, dichlorhydrate (coupleur)	10^{-3} mole	-	-	-	-
3-Amino-2-chloro-6-méthyl-phénol, chlorhydrate (coupleur)	-	10^{-3} mole	-	-	-
2-méthyl-5-aminophénol (coupleur)	-	-	10^{-3} mole	-	-
2-Amino-pyridin-3-ol (coupleur)	-	-	-	10^{-3} mole	-
6-Hydroxy-1-H-indole (coupleur)	-	-	-	-	10^{-3} mole

Support de teinture (2)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

(*) Support de teinture (2) pH 7

Alcool éthylique à 96°	20 g
Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,2275g M.A
Sel pentasodique de l'acide diethylene triamino pentacétique	0,48g M.A
Alkyl en C ₈ -C ₁₅ polyglucoside vendu en solution à 60% sous la dénomination ORAMIXCG110 par la société SEPPIC	3,6g M.A
Alcool benzylique	2,0g
Polyéthylène glycol à 8 moles d'OE	3,0 g
K ₂ HPO ₄	20,9 g
KH ₂ PO ₄	10,88g

- 5 Au moment de l'emploi, chaque composition est mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids). On obtient un pH final de 9,5.

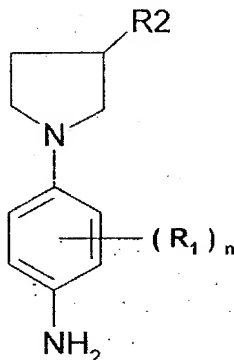
Chaque mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs. Après 30 min de pose, les mèches sont rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les résultats de teinture suivants ont été obtenus.

Exemples	5	6	7	8	9
Nuance observée	Bleu violet foncé	Violet bleu foncé	Gris violet	Gris violet	Gris violet

REVENDEICATIONS

1. Dérivés de para-phénylènediamine substitués par un groupement pyrrolidinyle de formule (I) et leurs sels d'addition



(I)

dans laquelle

- n est compris entre 0 et 4, étant entendu que lorsque n est supérieur ou égal à 2 alors les radicaux R₁ peuvent être identiques ou différents,

- R₁ représente un atome d'halogène ; une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₆, aliphatique ou alicyclique, saturée ou insaturée, un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de silicium, de soufre, par un groupement SO₂ ; le radical R₁ ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ; cette chaîne pouvant être substituée par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs radicaux hydroxyle, amino, mono- ou di-alkyl(C₁-C₄)amino,

- R₂ représente

-un radical -SiR₃R₄R₅ ,

-un radical alkyle en C₁-C₈ pouvant être insaturé, linéaire ou ramifié, substitué par un radical -SiR₃R₄R₅ ; un ou plusieurs atomes de carbone du radical alkyle pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote et le radical alkyle pouvant être substitué par un groupement hydroxyle, amino, alkyl(C₁-C₆)amino ou dialkyl(C₁-C₆)amino,

- R_3 , R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un radical trialkyl(C_1-C_4) silyle ; un radical triphénylsilyle ; un radical phényle ; un radical alkyle en C_1-C_6 pouvant être substitué par un groupement trialkyl(C_1-C_6)silyle, hydroxyle, amino, alkyl(C_1-C_6)amino ou dialkyl(C_1-C_6)amino.

5 2. Dérivés selon la revendication 1 dans lesquels n est égal à 0 ou 1.

3. Dérivés selon la revendication 1 ou 2 dans lesquels R_1 est un atome d'halogène ; un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical aminoalkyle en C_1-C_4 , un radical alcoxy en C_1-C_4 , un radical hydroxyalcoxy en C_1-C_4 .

10 4. Dérivés selon la revendication 3 dans lesquels R_1 est choisi parmi un radical méthyle, isopropyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, isopropoxy, 2-hydroxyéthoxy.

15 5. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lesquels R_2 est un radical trialkylsilanyle, trialkylsilanylalkyle, trialkylsilanylalcoxy, trialkylsilanylalkylamine, bis-(trialkylsilanylalkyl)amine, triarylsilanyle, triarylsilanylalkyle, triarylsilanylalcoxy, triarylsilanylalkylamine, bis-(triarylsilanylalkyl)amine.

6. Dérivés selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel R_2 est un radical trialkylsilanyle, trialkylsilanylalkyle, trialkylsilanylalcoxy, trialkylsilanylalkylamine, bis-(trialkylsilanylalkyl)amine.

20 7. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lesquels R_3 , R_4 et R_5 sont choisis parmi un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, terbutyle, pentyle, hexyle, cyclohexyle, phényle, toluyle.

8. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 choisis parmi

- 4-[3-(3-Triméthylsilanyl-propoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine
- 4-(3-Triméthylsilanyl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine
- 25 - 4-(3-Triméthylsilanylméthoxy-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine
- [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-triméthylsilanylméthyl-amine
- 4-(3-Triméthylsilanylméthyl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine
- [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-bis-triméthylsilanylméthyl-amine
- 2-(2-Triméthylsilanyl-éthyl)-4-[3-(3-triméthylsilanyl-propoxy)-pyrrolidin-1-yl]
- 30 phénylamine
- 4-[3-(3-Triméthylsilanyl-éthoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine
- 4-[3-(3-Triphénylsilanyl-propoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine

9. Composition tinctoriale comprenant à titre de base d'oxydation au moins un dérivé para-phénylènediamine de formule (I), tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

5 10. Composition selon la revendication 9 comprenant de plus un coupleur choisi parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition

11. Composition selon la revendication 10 dans laquelle la quantité de chacun des coupleurs est comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

10 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11 comprenant une base d'oxydation additionnelle autre que les bases d'oxydation de formule (I) choisie parmi les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

15 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la quantité de chacune des bases d'oxydation est comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 14 comprenant un agent oxydant.

20 15. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres une composition tinctoriale telle que définie dans l'une quelconque des revendications 9 à 13 en présence d'un agent oxydant pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

25 16. Procédé selon la revendication 15 dans lequel l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides et les enzymes oxydases.

17. Dispositif à plusieurs compartiments dans lequel un premier compartiment contient une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 9 à 13 et un deuxième compartiment contient un agent oxydant.

30 18. Utilisation des dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 pour la teinture de fibres kératiniques.

9. Composition tinctoriale comprenant à titre de base d'oxydation au moins un dérivé para-phénylènediamine de formule (I), tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

5 10. Composition selon la revendication 9 comprenant de plus un coupleur choisi parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition

11. Composition selon la revendication 10 dans laquelle la quantité de chacun des coupleurs est comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

10 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11 comprenant une base d'oxydation additionnelle autre que les bases d'oxydation de formule (I) choisie parmi les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

15 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la quantité de chacune des bases d'oxydation est comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

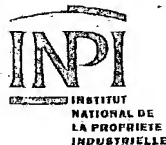
14. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 13 comprenant un agent oxydant.

20 15. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres une composition tinctoriale telle que définie dans l'une quelconque des revendications 9 à 13 en présence d'un agent oxydant pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

25 16. Procédé selon la revendication 15 dans lequel l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides et les enzymes oxydases.

17. Dispositif à plusieurs compartiments dans lequel un premier compartiment contient une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 9 à 13 et un deuxième compartiment contient un agent oxydant.

30 18. Utilisation des dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 pour la teinture de fibres kératiniques.

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235 02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		OA02184/BN/MF	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0207939	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Dérivés de para-phénylènediaminé à groupement pyrrolidinyle substitué par un radical silyle et utilisation de ces dérivés pour la coloration de fibres kératiniques.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : L'ORÉAL 14, rue Royale 75008 PARIS France			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		SABELLE	
Prénoms		Stéphane	
Adresse	Rue	5, Rue de la Harpe	
	Code postal et ville	75005	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		RAMOS	
Prénoms		Laure	
Adresse	Rue	79 Bd du Maréchal Joffre	
	Code postal et ville	92340	BOURG LAREINE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LEDUC	
Prénoms		Madeleine	
Adresse	Rue	Rés. Les Chèvrefeuilles - Appartement 65 29, Rue des Boulets	
	Code postal et ville	75011	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 02 Décembre 2002 Murielle FEVRIER			

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.
1300 I STREET, N.W.
WASHINGTON, D.C. 20005

NEW U.S. PATENT APPLICATION
FILING DATE: JUNE 26, 2003
INVENTORS: STEPHANE SABELLE ET AL.
ATTY. DOCKET NO.: 05725.1220-00000